

## Расчет условий химического осаждения SnSe с использованием селеносульфата натрия

Базанова Е.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.

Уральский Федеральный Университет, Мира 28, 620002, Екатеринбург, Химико-технологический институт.  
Кафедра физической и коллоидной химии. Тел. +7(343)375-93-18. Email: lenavahonina@yandex.ru

Селенид олова (П) находит широкое применение в различных переключающих устройствах и оптоэлектронных приборах [4]. Тонкие пленки SnSe используются в качестве материалов для термоэлектрических устройств. Особые перспективы в термопреобразователях имеют твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ , которые относятся к наиболее эффективным материалам для длинноволнового температурного диапазона 300-600 К. В настоящее время пленки SnSe получают, как правило, высокотемпературными методами с применением вакуумной техники или эпитаксии. Перспективным способом его получения является гидрохимическое осаждение с использованием селеносульфата натрия в качестве халькогенизатора. Селеносульфатный способ получения пленок SnSe имеет ряд преимуществ: простота синтеза селеносульфата, отсутствие токсических продуктов реакции (прежде всего  $H_2Se$ ); большая устойчивость в водных растворах по сравнению с селеномочевинной. Важным преимуществом селеносульфата натрия является сравнительно низкая стоимость и доступность. В тоже время в литературе отсутствуют надежные экспериментальные данные по гидрохимическому получению пленок SnSe с использованием селеносульфата натрия. Для проведения процесса синтеза важным этапом работы, позволяющим сократить экспериментальную часть исследования, является предварительный расчет условий образования твердой фазы селенида олова (П) в используемой реакционной смеси.

В связи с изложенным, целью настоящей работы являлось проведение расчетов ионных равновесий для определения граничных условий образования SnSe с использованием селеносульфата натрия.

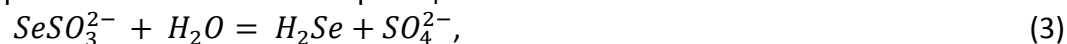
Расчет ионных равновесий проводился в трилонатной системе при следующих исходных концентрациях компонентов, моль/л:  $[Na_4Y]=0,5$ ;  $[Na_2SeSO_3]=0,05$ . В работе были рассчитаны граничные условия образования как селенида олова (П), так и его гидроксида  $Sn(OH)_2$ , осаждение которого может существенно повлиять на образование фазы селенида.

Расчет проводился по методике приведенной в [6]. В основу расчета образования SnSe было положено равенство его произведений растворимости ионному произведению незакомплексированных ионов олова  $Sn^{+2}$  и селена  $Se^{-2}$ ,

$$ПР_{SnSe} = ПИ_{SnSe}, \quad (1)$$

$$\text{где } ПИ_{SnSe} = [Sn^{2+}] \cdot [Se^{2-}] \geq ПР_{SnSe} = [Sn^{2+}]_P \cdot [Se^{2-}]_P. \quad (2)$$

Вторым важным условием расчета является допущение обратимого разложения селеносульфат-иона в соответствии с реакцией:



Константа равновесия данной реакции  $K_c$  может быть представлена в виде:

$$K_c = \frac{[H_2Se] \cdot [SO_4^{2-}]}{[SeSO_3^{2-}]} = \frac{[Se^{2-}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{H_2Se} \cdot [SeSO_3^{2-}]} \quad (4)$$

Из выражения (3) может быть определена концентрация селенид-иона. Значение показателя константы разложения селеносульфата по результатам исследований, выполненных ранее [7] составило 30,89.

Концентрация незакомплексированных ионов металла может быть рассчитана из анализа ионных равновесий в системе:

$$[Me^{2+}]_0 = C_H \cdot \alpha_{Me^{2+}}, \quad (5)$$
$$\alpha_{Me^{2+}} = \frac{[Me^{2+}]}{C_H} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot \alpha + \beta_{1,2} \cdot L^2 + \dots + \beta_{1,2 \dots n} \cdot L^n}, \quad (6)$$

Здесь  $C_H$ ,  $\alpha_{Me^{2+}}$  - начальная и долевая концентрация ионов металла соответственно, а  $\beta_1$ ;  $\beta_{1,2}$ ;  $\beta_{1,2...n}$  - константы образования, которые связаны с соответствующими константами нестойкости комплексных ионов:  $K_1$ ;  $K_{1,2}$ ;  $K_{1,2...n}$ :

$$\beta_1 = \frac{1}{K_1}; \beta_{1,2} = \frac{1}{K_{1,2}}; \beta_{1,2...n} = \frac{1}{K_{1,2...n}}. \quad (7)$$

В уравнении (5)  $L$  - концентрация свободного лиганда, соответствующая количеству лиганда введенного в реакционную смесь, за вычетом его количества израсходованного на образование комплексных ионов  $MeL^{2+}$ ,  $MeL_2^{2+}$  ...  $MeL_n^{2+}$ .

Образующиеся комплексные соединения в используемой реакционной смеси и их термодинамические константы приведены в табл. 1. К ним относятся трилонатный и гидроксидные комплексы олова (П).

Подставив (4) и (5) в (1) получим

$$pPP_{MeSe} = pK_C + p\alpha_{Me^{2+}} + pK_{H_2Se} - 2pH_p + pC_p + p[SeSO_3^{2-}]_p - p[SO_4^{2-}]_p \quad (8)$$

Расчетное уравнение для определения начальной концентрации селенида олова выглядит следующим образом:

$$pC_H = pPP_{MeSe} - p\alpha_{Me^{2+}} - pK_{H_2Se} + 2pH_p - pK_C - p[SeSO_3^{2-}]_p + p[SO_4^{2-}]_p \quad (9)$$

Таблица 1.

Термодинамические константы комплексных форм олова (П) для расчета условий осаждения  $SnSe$ ,  $Sn(OH)_2$  [5]

Соединение (комплексный ион)	pPP	pK <sub>н</sub>	K <sub>н</sub>
$SnY^{2-}$	-	18,3	$5,0 \cdot 10^{-19}$
$SnOH^+$	-	11,86	$1,4 \cdot 10^{-12}$
$Sn(OH)_2$	26,2	20,46	$3,5 \cdot 10^{-21}$
$Sn(OH)_3^-$	-	25,13	$7,4 \cdot 10^{-26}$
$SnSe$	38,4	-	-

Начальная концентрация олова зависит от произведения растворимости селенида олова, от концентрации незакомплексованных ионов металла, от константы ионизации селеноводородной кислоты, от pH среды, от константы гидролиза селеносульфата натрия, от концентрации селеносульфата натрия и сульфат-ионов в растворе.

Для определения начальной концентрации гидроксида олова (П) составлено аналогичное уравнение:

$$pC_H = pPP_{Me(OH)_2} - p\alpha_{Me^{2+}} - 2 \cdot pK_w + 2 \cdot pH_H, \quad (10)$$

где  $pK_w$  - показатель константы диссоциации воды

В табл. 2 приведены результаты расчетов по уравнениям (9) и (10) показателей начальных (минимальных) концентраций олова, обеспечивающих образование твердой фазы селенида и гидроксида олова (П) в трилонатной системе.

Таблица 2

Результаты расчета показателей начальной концентрации олова  $pC_H$

pH	$\alpha_{Sn^{2+}}$	$p\alpha_{Sn^{2+}}$	$pC_H (Sn^{2+})$	$pC_H (Sn(OH)_2)$
8	$7,136 \cdot 10^{-20}$	19,146	-4,94	-4,94
9	$7,373 \cdot 10^{-21}$	20,132	-3,92	-3,93
10	$7,397 \cdot 10^{-22}$	21,13	-2,92	-2,93
11	$7,399 \cdot 10^{-23}$	22,13	-1,92	-1,93
12	$8 \cdot 10^{-24}$	23,13	-0,92	-0,93
13	$8 \cdot 10^{-25}$	24,13	0,08	0,07
14	$8 \cdot 10^{-26}$	25,13	1,08	1,33

На рисунке приведены граничные условия образования фазы SnSe.

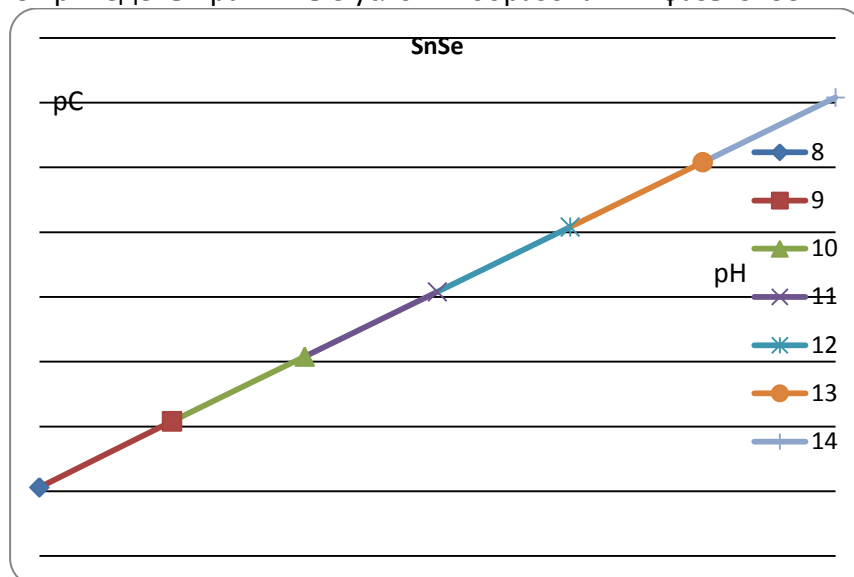


Рис. Граничные условия образования селенида олова (П) с использованием селеносульфата натрия.

Из рисунка видно, что образование фазы селенида олова (П) возможно при  $pH$  больше 13. Необходимо отметить, что граничные условия образования  $Sn(OH)_2$  практически совпали с условиями образования SnSe (зависимости на рис. наложились), что создаст определенные трудности при осаждении последнего из трилонатной системы.

#### Библиографический список

1. Китаев Г.А. Кинетика процесса образования селенида свинца в водных растворах селеносульфата натрия / Г.А. Китаев, А.Ж. Хворенкова // Ж. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 9. С. 1440-1443.
2. Курбатов, Л.Н. Основные направления разработок фотоприемников и фотоприемных устройств для тепловидения в период 1979-1998 гг. / Л.Н. Курбатов // Прикладная физика. 1999. №. 3. С. 1 – 13.
3. Марков В.Ф. Получение твердых растворов замещения в системе свинец-олово-селен соосаждением из водных растворов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Л.Д. Лошкарева, С.Н. Уймин, Г.А. Китаев // Неорг. матер. 1997. Т. 33. № 6. С. 665-668.
4. Берченко Н.Н., Кревс, В.Е., Средин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. М.: Воениздат, 1982. 208 с.
5. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: / Ю.Ю. Лурье. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. 480 с.
6. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Екатеринбург УрО РАН. 2006, с. 56-64.
7. Хворенкова А.Ж. Синтез селенидов металлов в водных растворах селеносульфата натрия. Автореф. диссертации на соискание уч. степени канд. хим. наук. Свердловск. 1972. 24с.